研究論文

各種金属炭化物の溶融アルミニウムへの分散挙動および
TiC 粒子強化アルミニウム複合材料の機械的性質

小橋 真*・原田 雅基*・長 隆郎*

Dispersion behavior of several carbides into molten aluminum
and mechanical properties of TiC/Al composite

Makoto KOBASHI*, Masaki HARATA* and Takao CHOH*

The dispersion behavior and the interfacial reaction of various carbide particles in pure aluminum matrix composites made by a melt stirring method were observed and mechanical properties of TiC particulate aluminum matrix composites were also measured. WC particles decompose completely in molten pure aluminum during the stirring. Although NbC and VC particles can be incorporated into molten Al-1 mass% Mg alloy, most of them decompose. Among various carbide particles, TaC, ZrC and TiC particles show high stability and uniform distribution, even though minute amounts of Al_3Zr and Al_3Ti are observed in the ZrC/Al and TiC/Al systems, respectively. The effect of processing temperature on mechanical properties of TiC/Al composites was evaluated. The properties are rarely affected by the processing temperature when the temperature is ranging from 1073 K to 1273 K. The strength of TiC/Al-Mg (Mg: 1~5 mass%) composites is higher than that of a TiC/pure Al composite. The increment in strength by dispersing TiC particles becomes smaller with an increase in the strength of the matrix alloy for TiC/Al-(Cu, 5 mass% Cu-Mg) composites. The strength increases and the elongation decreases with increasing volume fraction of TiC particles up to 17 vol%.

Keywords: carbide particles, aluminum matrix, particulate composite, interfacial reaction, mechanical properties

(Received March 15, 1993)

1. 緒 言

材料に対する諸要求が高まる中で、高比強度、高比弾性率、さらには優れた高温特性などを有する材料の開発が望まれている。複合材料は、その要求の一端を担う素材の一つであり、粒子強化アルミニウム複合材料は、粒径にもよるが耐摩耗性が良好であるうえに、二次成形が可能であり、また、等方性材料であることなどが特徴として挙げられる¹⁾。また、強化材が粒子である場合は、溶湯攪拌法によって粒子を分散後、鑄造プロセスを経て製造することが可能であり、工業的に低コスト化が期待できる。

しかしながら、複合材料の各製造プロセス温度を比較すると、粉末冶金法あるいはコンポキャスト法に比べて

溶湯攪拌法が最も高く、界面反応が過剰に生じやすい。したがって、この過剰反応を避けるために、(1)マトリックスの低融点化による界面反応の抑制、(2)活性な添加元素を必要としない良好な濡れ性の粒子/マトリックス系の選択、(3)界面反応を抑制できる安定系の選択が重要になる。

そこで、本研究では各種炭化物の安定性について系統的に整理するために各種金属炭化物粒子を溶融アルミニウム中に分散し、分散状態および粒子の安定性を観察した。次に、これらの中で粒子が比較的安定で、また、良好な分散状態を示した TiC 粒子分散アルミニウム基複合材料について機械的性質を測定し、体積配合率、合金元素の添加量等の影響を明らかにした。

* 名古屋大学工学部材料プロセス工学科 (名古屋市)。Department of Materials Processing Engineering, School of Engineering, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi)

2. 実験方法

2.1 粒子分散挙動解析用試料の作製

本実験では、試料の溶解に高周波誘導溶解炉を用いた。まず、MgO りつぽ中に純アルミニウムまたはAl-Mg合金を60 g 挿入し、アルゴン雰囲気中で加熱、溶解した。溶湯が所定温度 (1023 K) 到達した後、アルミニウム箔に包んだ各種炭化物粒子を溶湯直上で600秒間予熱後、溶湯に添加して攪拌を行った²⁾。また、攪拌中に溶湯温度を測定し、その経時変化から粒子混入状況を判断した³⁾。なお粒子の均一分散性を促すために、粒子が溶湯に混入後もさらに攪拌を300秒間継続した⁴⁾。攪拌終了後、溶湯を金型に鋳造し、凝固試料を切断、断面を研磨して走査型電子顕微鏡 (SEM) およびX線マイクロアナライザ (EPMA) によって、粒子の分散状態および界面反応層の生成状態を観察した。なお、本実験では分散炭化物粒子として、Ⅳa族金属炭化物のTiC (粒径: 0.8~1 μm), ZrC (粒径: 1~3 μm), Ⅴa族炭化物のVC (平均粒径: 1.9 μm), NbC (平均粒径: 1.1 μm), TaC (平均粒径: 2.3 μm), Ⅵa族炭化物のWC (平均粒径: 0.8 μm) 粒子を用いた。

2.2 機械的性質測定用試料の作製

試料作製法は、粒子分散挙動を観察する場合とは異なり、MgO りつぽ中で80 g のマトリックス合金 (Al-Si, Al-Mg, Al-Cu, Al-Cu-Mg 系合金) を溶解後、温度

1123 K において1030秒間攪拌し、その後攪拌を継続したまま1223 K に60秒間で昇温後、ただちに金型に鋳造した。ただし、TiC 粒子の体積配合率が20%を超えると溶湯の粘性が上昇して鋳造が困難になるため、るつぽ中冷却とした。次に、これらの試料を、ダイス穴径 8 mm, コンテナ内径40 mm (押出比25), 温度773 K の条件下で押出しを行った。なお比較のため、マトリックスのみについても同様にして試料を作製した。これらの試料から平行部径 4 mm, 長さ20 mm の引張試験片を作製し、歪速度 $4.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った。この試験では、試料の引張強度、縦弾性率、および最大強度までの伸びである一様伸びを測定した。なお、TiC 粒子の体積配合率は、特に断わらない場合には12%とした。

また、2.1節の粒子分散挙動解析用の試料作製を含め、マトリックスにはアルミニウム (純度99.7%), マグネシウム (純度99.9%), 銅 (純度99.99%), およびアルミニウム-シリコン母合金 (Si 量: 24.3 mass%) を配合して用いた。

3. 結果および考察

3.1 各種金属炭化物の溶融アルミニウムへの分散状況

まず、溶融純アルミニウム中にWC粒子を添加し、攪拌を行った。しかし、凝固後の試料断面のSEM観察を行った結果、粒子は溶融アルミニウム中ですべて分解し、Al-W系金属間化合物粒子が分散していた。したがって、溶湯との反応は最小限が好ましいという観点からすれば、WC粒子は強化材として適当ではないことになる。

次に、VC, NbC およびTaC粒子の純アルミニウム溶湯への分散を試みた。まず、VC およびNbCを溶湯に添加し600秒間の攪拌を行ったが、ほとんどの粒子が混入しなかった。そこで、溶湯にAl-1 mass%Mg合金を用いた結果、VC粒子およびNbC粒子ともに溶湯中に混入した。**Fig. 1**はVC/Al-5 mass%Mg系試料のSEM像および各元素のX線イメージ像を示す。写真中、白色で示される部分がVC粒子であり、粒子の混入が確認できる。ただし、アルミニウム、バナジウムおよびマグネシウムの特性X線像に重複部があり反応生成物 (写真中灰色部) も多く観察される。すなわち、マグネシウム添加により濡れ性が改善され粒子は混入するが、その反面、界面反応が活発になり、多くの粒子が分解している。また、NbC/Al-Mg系も、**Fig. 2**に示すようにVC分散系と同様の傾向を示した。しかし、TaC粒子は、**Fig. 3**から明らかなように、Al-Mgマトリックス中に均一に分散し、SEMレベルでは界面反応相はまったく見られない⁵⁾。

Fig. 1 Scanning electron micrograph and X-ray images of V, Al and Mg for VC/Al-5 mass%Mg composite.

Fig. 2 Scanning electron micrograph and X-ray images of Nb, Al and Mg for NbC/Al-5 mass%Mg composite.

一方、TiC および ZrC 粒子の熔融純アルミニウムへの分散を行った結果、**Fig. 4** の TiC/Al 系組織写真に示すように、粒子の分散状態は優れている。また、既報^{9,10}で述べたように純アルミニウム系に関してはごくわずかな角板状の金属間化合物 Al_3Ti および Al_3Zr のみが観察されるので、TiC あるいは ZrC 粒子はともに溶湯攪拌法による複合化に適した炭化物粒子である。

このように本研究で用いた炭化物中では TaC, ZrC および TiC が良好な分散を示した。そこで、これら3つの炭化物の中から最も比重が小さく、アルミニウムへの複合化によって高い比強度が期待される TiC 粒子を採りあげ、これを強化粒子とする複合材料を作製し、機械的性質に及ぼすプロセス温度、合金元素の種類およびその添加量、さらには粒子体積配合率の影響を測定した。

3.2 TiC 粒子強化アルミニウムの機械的性質

3.2.1 プロセス温度の設定

溶湯攪拌法では、一般に高温になるほど金属間化合物の生成量は多くなり、強度への影響も大きくなると考えられる。そこでまず初めに、強度特性測定用試料の作製温度を決定するために攪拌温度を1023~1223 K の範囲で変化させ TiC/Al 複合材料を作製し、強度を測定した。その結果、**Fig. 5** に示すように、1123 K で作製した試料の引張強度がわずかに高くなるが、本研究の温度範囲では界面反応に起因するような本質的な差異は見ら

Fig. 3 Scanning electron micrograph and X-ray images of Ta, Al and Mg for TaC/Al-5 mass%Mg composite.

Fig. 4 Scanning electron micrograph and X-ray images of Ti and Al for TiC/Al-5 mass%Mg composite.

れなかった。しかし、攪拌温度が高くなるにつれて粒子混入時間は短くなり、プロセス時間の短縮を計ることができるので、強度測定用試料はすべて1123 K で製作することにした。

Fig. 5 Effect of stirring temperature on the tensile properties of TiC/Al composite.

Fig. 6 Effect of silicon alloying on the mechanical properties of TiC/Al composites and Al matrices extruded at 773 K.

3.2.2 TiC 粒子分散アルミニウム複合材料の強度に及ぼす合金成分シリコン、マグネシウムの影響

まず、シリコン濃度を1%, 3%, 5%と変えたAl-Si系複合材料の機械的性質を測定した結果、Fig. 6に示すように、シリコン濃度増加とともに強度がわずかながら向上した。逆に、伸びに関しては、5 mass%Siで一様伸びがやや減少した。また、in situ プロセスにより製造した同系の複合材料の強度⁸⁾と比較しても、in situ 複合材料がわずかに高い値を示すがほぼ等しい値となっている。なお、すでにTiC/Al-Si系においては、1023 Kで

Fig. 7 Effect of magnesium alloying on the mechanical properties of TiC/Al composites and Al matrices extruded at 773 K.

の溶湯撹拌によりAl-Ti-Si三元系金属間化合物のわずかな生成を確認している⁶⁾。1073 Kで作製した本研究の試料にもこの金属間化合物は見られるが、その生成量はごくわずかであり、安定なTiC粒子を用いれば溶湯撹拌法による複合材料製造においてもマトリックス組成の自由度が高いことが明らかである。

一方、既報⁹⁾でも述べたように、アルミニウム中へのマグネシウム添加は粒子混入時間を短縮し、また、アルミニウムの機械的性質も良好にする。そこで、TiC/Al-Mg系複合材料を作製し機械的性質を測定した結果、Fig. 7に示すように、マグネシウムの固溶硬化によってマトリックス強度は上昇し、しかも、TiC粒子複合材料の強度増加量はマトリックスの増加量をさらに上回ることが明らかとなった。また、マトリックスに対する強度増加分は3 mass%Mgで最も大きい、絶対値では5 mass%Mgにおいて引張強さ400 MPa、一様伸び10%以上と優れた特性を示した。

3.2.3 TiC/Al-Cu, TiC/Al-5 mass%Cu-Mg系複合材料の機械的性質

まず、TiC/Al-Cu系についてみると(Fig. 8)、銅添加量の増加によってマトリックス強度は向上するが、粒子分散による強化の度合いはやや鈍くなる。ただし、M. J. Koczak等は、Al-Ti-Cu溶湯中にCH₄ガスを吹き込んで製造したin situ TiC/Al-4.5%Cu複合材料(V_f : 8%)の強度がマトリックスよりも22%高いことを報告し、Al-Cu系においてもTiC分散による強度向上を示している。この原因としては、CH₄ガス吹き込み法では、溶湯組成がわずかにカーボンリッチな状態、つま

Fig. 8 Effect of copper alloying on the mechanical properties of TiC/Al composites and Al matrices extruded at 773 K.

Fig. 9 Effect of magnesium alloying on the mechanical properties of TiC/Al-5 mass%Cu composites and Al-5mass%Cu matrices extruded at 773 K.

り Ti-C 平衡において低チタン濃度になっており, Al_3Ti 生成をかなり有効に抑制しているためではないかと推測される。また, 強度上昇の一因として完全な界面接着を挙げるとともに, マトリックス中に存在する Al_3Ti が完全に消失するならばさらに強度が上昇するであろうと述べている⁹⁾。

Fig. 9 は, Al-5 mass%Cu を基準とし, これにマグネシウムを添加した TiC/Al-5 mass%Cu-Mg 系複合材料

Fig. 10 Effect of TiC volume fraction on mechanical properties of TiC/Al-5 mass%Mg composites.

の機械的性質を示す。Fig. 7 および Fig. 8 と比較しても明らかなように, Al-Cu-Mg 系のマトリックス強度は Al-Cu あるいは Al-Mg 系の値より著しく高くなる。しかしながら TiC 複合化による強度上昇はほとんど発現せず, Al-Mg 系で見られたようなマトリックス強度増に伴って TiC 複合材料強度も上昇する形となっていない。しかも, マグネシウム添加量が 1 mass% では, 強度の逆転すら認められる。なお, この逆転現象は, Al-Cu-Mg 系合金における時効析出が粒子分散により生じにくくなるという報告があるように¹⁰⁾, 複合材料のマトリックス強度が, 同じ組成の複合化しないマトリックス強度よりも低くなることによると考えられる。

3.2.4 体積配合率の影響

溶湯攪拌法による複合材料製造では, 高い体積配合率の実現が難しく, また粒子/溶湯間の濡れ性が悪い場合には粒子は混入しないか, 混入してもクラスタを形成することが多い。しかし, TiC 粒子はアルミニウムマトリックス中ではクラスタを呈することなく, 良好な分散状態を示し, 個々の粒子の濡れが良いと判断することができる。そこで前項と同様, 良好な特性を示した Al-5 mass%Mg 合金系において粒子の体積配合率を 21% まで増やし機械的性質を測定した。測定結果を Fig. 10 に示す。ヤング率, 引張強度, 0.2% 耐力はそれぞれ体積配合率の増加とともに向上するが, 体積配合率 21% における引張強度は, 17% の場合よりも低下し, また, 伸びはほぼ直線的に減少している。一方, 各体積配合率での粒子分散組織を見ると, Fig. 11 に示すように, 体積配合率 6~17% では, 均一な分散が認められるが 21% におい

Fig. 11 Microstructures of TiC/Al-5mass%Mg composites. (a) $V_f=6\%$, (b) $V_f=12\%$, (c) $V_f=17\%$ and (d) $V_f=21\%$

では粒子がクラスタを形成し、分散状態が不均一になっている。これは、実験方法の項でも述べたように体積配合率6~17%の試料では金型鋳造を行ったが、21%ではるつぼ中凝固としたので凝固速度が小さく、粒子がマトリックス結晶粒界に押出されたためと思われる²⁾。いずれにしても、このような粒子のクラスタは破壊の起点になりやすく¹¹⁾、強度低下を引き起こすと考えられる。

4. 結 言

最初に、熔融アルミニウム中へのNa, Va, VIa族金属炭化物粒子の分散挙動および界面反応状態を観察し、得られた結果から溶湯攪拌製造において最も安定な系を選択した。後半の部分では、その安定系であるTiC/Al合金複合材料について機械的性質を測定し、以下の結果を得た。

(1) WC粒子は、熔融アルミニウム中で不安定であり、粒子は完全に分解した。TaC, VCおよびNbC粒子の中では、TaC粒子が最も安定であり、SEM観察の範

囲内ではまったく反応相も見られず、粒子の分散状態も均一であった。また、ZrCおよびTiC粒子については、若干の Al_3Zr , Al_3Ti 生成は見られるが基本的には非常に良好な分散性を示す。

(2) TiC粒子強化複合材料の機械的性質に及ぼすプロセス温度の影響を測定した結果、温度範囲1073~1273 Kではほとんど影響を受けなかった。

(3) TiC粒子分散による強度上昇量に及ぼす合金元素の影響を評価した結果、Al-Si, Al-Mg, Al-Cu系マトリックスにおいてはマトリックス強度の増加に伴い複合材料強度も増加した。しかし、Al-5 mass%Cu-Mg系マトリックスにおいてはTiC粒子分散による強度の上昇は得られなかった。また、機械的性質に及ぼす体積配合率の影響(V_f : 0~21%)を測定した結果、体積配合率の増加に伴い強度は上昇するが、伸びは低下した。ただし、体積配合率21%材は、粒子の分散状態が悪く、良好な機械的性質は得られなかった。

参 考 文 献

- 1) たとえば M. Taya and R. J. Arsenault: Metal Matrix Composites, Pergamon Press, (1989), 3.
- 2) 小橋 真, 長 隆郎: 日本金属学会誌, **54** (1990), 76.
- 3) M. Kobashi and T. Choh: Journal of Materials Science, **28** (1993), 684.
- 4) 小橋 真, 長 隆郎: 日本金属学会誌, **55** (1991), 79.
- 5) L. Aggour, E. Fitzer, M. Heym and E. Ignatowicz: Thin Solid Films, **40** (1977), 97.
- 6) 原田雅基, 長 隆郎, 小橋 真: 日本金属学会誌, **54** (1990), 1382.
- 7) 小橋 真, 長 隆郎, 堀部康隆: 日本金属学会誌, **54** (1990).
- 8) 中田博道, 長 隆郎, 金武直幸: 軽金属, **43** (1993), 152.
- 9) P. Sahoo and M. J. Koczak: Proc. 1st Japan International SAMPE Symposium Nov. 28-Dec. 1, (1989), 958.
- 10) 池野 進, 川島一浩, 松田健二, 穴田 博, 多々 静夫: 軽金属, **41** (1991), 752.
- 11) N. Kanetake, T. Choh and M. Nomura: Proc. 2nd Japan International SAMPE symposium, Dec., (1991), 788.